

22/05 71N

PCT/JP96/03344

091-68592

日本特許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 13-01-97
14 MAR 1997
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1995年11月14日

出願番号
Application Number:

平成 7年特許願第295462号

出願人
Applicant(s):

大阪瓦斯株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1997年 2月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平09-3009017

【書類名】 特許願
【整理番号】 1F55JP
【提出日】 平成 7年11月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/36
【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料の製造方法およびその負極
材料およびリチウム二次電池
【請求項の数】 13
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株
式会社内
【氏名】 松好 弘明
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株
式会社内
【氏名】 藤原 裕己
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株
式会社内
【氏名】 中川 喜照
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株
式会社内
【氏名】 勝浦 将光
【特許出願人】
【識別番号】 000000284
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社
【代表者】 領木 新一郎

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9100474

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウム二次電池用負極材料の製造方法およびその負極材料およびリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】芯材となる炭素材料をタールまたはピッチに10~300℃で浸漬させ、浸漬させた炭素材料を分離した後、この分離した炭素材料に有機溶媒を加え、10~300℃で洗浄処理することによって得られる、炭素材料の周囲の表面がピッチで覆われている炭素材料の製造方法。

【請求項2】芯材となる炭素材料が粒子状(鱗片状、纖維状、ウイスカー状、球状、破碎状)の天然黒鉛または人造黒鉛であることを特徴とする請求項1の製造方法。

【請求項3】芯材となる炭素材料がメソカーボンマイクロビーズであることを特徴とする請求項1の製造方法。

【請求項4】請求項1の方法により得られる炭素材料の周囲の表面がピッチで覆われている炭素材料。

【請求項5】請求項4の炭素材料を炭化焼成してなる炭素材料。

【請求項6】請求項4の炭素材料を真空炭化焼成してなる炭素材料。

【請求項7】真比重の値が1.50~2.26である請求項5または6の炭素材料。

【請求項8】請求項4の炭素材料を黒鉛化焼成してなる炭素材料。

【請求項9】真比重の値が2.00~2.26である請求項8の炭素材料。

【請求項10】請求項4、5、6または8に記載の炭素材料を構成要素として用いたリチウム二次電池用の負極材料。

【請求項11】請求項10の負極材料を用いたリチウム二次電池用負極。

【請求項12】請求項11に記載の負極を用いた非水素リチウム二次電池。

【請求項13】請求項11に記載の負極を用いた固体電解質リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素材料、特にリチウム二次電池の負極材料となる炭素材料およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭素材料は独特の層構造を有するため、リチウムなどのアルカリ金属と層間化合物を形成し、この性質を利用した二次電池用電極としての研究が行われている。

【0003】

ここで、二次電池の負極用炭素材料は大きく分けて1000℃前後で焼成された炭化系のものと2800℃前後で焼成された黒鉛系のものがある。

【0004】

前者はリチウム二次電池の負極として用いた場合、電解液との反応が少なく、電解液の分解が起き難いという利点を有するが、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が大きいという欠点がある。

【0005】

前者はリチウム二次電池の負極として用いた場合、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が小さいという利点を有するが、電解液と反応して電解液の分解が生じ、さらには炭素材料が破壊されるという欠点がある (J. Electrochem. Soc., 117, 222 (1970))。これにより、充放電効率の低下、サイクル特性の低下、電池の安全性の低下といった問題が生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従来の欠点を解決すべく、炭化系の炭素材料で黒鉛系の炭素材料の表面をコーティングすれば、電解液との反応が少なく、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が小さい炭素材料になることが考えられる。

【0007】

本発明は、炭素材料、特に結晶度の高い黒鉛系の材料をタールやピッチなどの石炭系或いは石油系重質油に浸漬させ、浸漬させた炭素材料を分離した後、有機溶媒で洗浄処理して得られる、炭素材料の周囲の表面がピッチで覆われている炭素材料を得ることを目的とする。

【0008】

特に、周囲の表面がピッチで均一に覆われている黒鉛系の炭素材料を600～1500℃で炭化すれば、芯材が黒鉛系の高結晶炭素、表面が炭化系の低結晶炭素という炭素材料を製造することができる。

【0009】

また、本発明においては表面のコーティング炭素を電解液との反応が少ない黒鉛系の高結晶炭素とすることもでき、芯材と表面材の組み合わせが3通り（低結晶炭素+低結晶炭素；高結晶炭素+低結晶炭素；高結晶炭素+高結晶炭素）可能である。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記のような技術の現状に鑑みて銳意研究を重ねる間に、炭素材料をタールやピッチに浸漬させ、これをタールやピッチマトリックスから分離する際、特定の手段を用いることにより、炭素材料の周囲の表面がピッチで均一に覆われている炭素材料を製造する方法を見出した。

【0011】

すなわち、本発明は、以下の炭素材料の製造方法、炭素材料、リチウム二次電池用の負極、負極材料およびリチウム二次電池を提供するものである。

【0012】

項1. 芯材となる炭素材料をタールまたはピッチに10～300℃で浸漬させ、浸漬させた炭素材料を分離した後、この分離した炭素材料に、有機溶媒を加え、10～300℃で洗浄処理することによって得られる、炭素材料の周囲の表面がピッチで覆われている炭素材料の製造方法。

【0013】

項2. 芯材となる炭素材料が粒子状（鱗片状、纖維状、ウイスカ－状、球状、破碎状）の天然黒鉛または人造黒鉛であることを特徴とする項1の製造方法。

【0014】

項3. 芯材となる炭素材料がメソカーボンマイクロビーズであることを特徴とする項1の製造方法。

【0015】

項4. 項1の方法により得られる炭素材料の周囲の表面がピッチで覆われている炭素材料。

【0016】

項5. 項4の炭素材料を炭化焼成してなる炭素材料。

【0017】

項6. 項4の炭素材料を真空炭化焼成してなる炭素材料。

【0018】

項7. 真比重の値が1.50～2.26である項5または6の炭素材料。

【0019】

項8. 項4の炭素材料を黒鉛化焼成してなる炭素材料。

【0020】

項9. 真比重の値が2.00～2.26である項8の炭素材料。

【0021】

項10. 項4、5、6または8に記載の炭素材料を構成要素として用いたリチウム二次電池用の負極材料。

【0022】

項11. 項10の負極材料を用いたリチウム二次電池用負極。

【0023】

項12. 項11に記載の負極を用いた非水素リチウム二次電池。

【0024】

項13. 項11に記載の負極を用いた固体電解質リチウム二次電池。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法に用いる炭素材料としては、粒子状（鱗片状、纖維状、ウイスカ状、球状、破碎状）の天然黒鉛または人造黒鉛、メソカーボンマイクロピーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末等が挙げられる。芯材となる炭素材料の粒径は1～100μm程度である。

【0026】

ピッチ成分の被膜の膜厚は0.01～10.0μm程度、好ましくは0.05～5.0μm程度である。

【0027】

上記の方法で得られた炭素材料の表面がピッチ成分で覆われている炭素材料は、炭化さらには黒鉛化焼成を行っても周囲のピッチ成分は維持され、これらが癒着、凝集することはない。

【0028】

炭化焼成は、例えばピッチ成分で覆われている炭素材料を600～1500℃程度の温度で1～20時間程度処理することにより行うことができる。

【0029】

真空炭化焼成は、例えばピッチ成分で覆われている炭素材料を600～1500℃程度の温度で1～20時間程度処理することにより行うことができる。

【0030】

黒鉛化焼成は、例えばピッチ成分で覆われている炭素材料を2000～3000℃程度の温度で1～20時間程度処理することにより行うことができる。

【0031】

洗浄に用いる有機溶媒としては、トルエン、メタノール、アセトン、ヘキサン、ベンゼン、キシレン、メチルナフタレン、タール中油等が挙げられる。

【0032】

こうして得られた周囲がピッチ成分で覆われている炭素材料リチウム二次電池の負極として用いた場合、電解液の有機溶媒と反応し難いため、電解液の分解や炭素材料の破壊が起こらない。その結果、充放電効率が高い値となり、電池の安

全性にも優れているという利点を有している。

【0033】

この理由として、黒鉛系材料は、活性な結晶子の端面(edge plane)が外側に配向しているため、電解液の有機溶媒と反応しやすい。これを炭素の縮合多環網目である基底面(basal plane)が外側に配向しているピッチ成分で覆うことにより、電解液の有機溶媒との反応を抑制できるからであると考えられる。

【0034】

本発明によれば、炭素材料の周囲を覆っているピッチ成分の量、すなわちピッチ層の厚さ（以下、単に”ピッチの厚さ”ともいう。）をピッチやタールに浸漬する温度と時間、あるいは、分離洗浄する際の有機溶媒の種類、洗浄時間、洗浄温度により制御できるため、炭素材料の周囲が炭素の縮合多環網目である基底面(basal plane)が炭素材料の表面方向に配向しているピッチ成分で覆われた炭素材料を製造することができる。

【0035】

すなわち、ピッチやタールに浸漬する温度を高くすると、ピッチ層の厚さが薄くなり、逆に温度を低くすると、ピッチ層の厚さが厚くなる。

【0036】

そして、ピッチやタールに浸漬する時間が長くなると時間に比例してピッチの厚さが厚くなり、逆に浸漬する時間が短くなるとピッチ層が薄くなる。

【0037】

さらに、洗浄力の強い有機溶媒を用いれば、ピッチ層の厚さが薄くなり、洗浄時間が長く、洗浄温度が高くなるとピッチの厚さが薄くなる。逆に、洗浄力の弱い有機溶媒を用いればピッチ層の厚さが厚くなり、洗浄時間が短く洗浄温度が低くなればピッチ層が厚くなる。

【0038】

なお、芯材を含めた炭素材料全体に対する炭素材料の周囲を覆っているピッチ成分の量、すなわちピッチ層の厚さは、溶剤分析におけるキノリン可溶分の値で表される。

【0039】

上述したように、ピッチやタールに浸漬する温度と時間、有機溶媒の種類と洗浄時間、洗浄温度の条件を適当に組み合わせることによりピッチ層の厚さを自由に調整することができる。

【0040】

また、これらの炭素材料を炭化、さらには黒鉛化しても、表面のピッチ成分は基底面(basal plane)が炭素材料の表面方向に配向したまま維持される。

【0041】

したがって、この炭素材料をリチウム二次電池負極に用いた場合には、電解液の有機溶媒と反応しにくいので、電解液の分解や炭素材料の破壊が起こらない。その結果、充放電効率が高い値となり、電池の安全性にも優れているという利点を有している。

【0042】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0043】

〔粒径の測定〕

日機装(株)製FRA9220マイクロトラックを用いて中心粒径 D_{50} の測定を行った。

【0044】

〔キノリン可溶分の測定〕

JIS K2425に記載されている方法に準じてキノリン不溶分(%)を測定し、[100 - (キノリン不溶分)]によりキノリン可溶分(%)を算出した。

【0045】

〔比表面積の測定〕

マイクロメリテックス社製ASP2400/窒素吸着 BET比表面積測定装置を用いて比表面積の測定を行った。

【0046】

〔真比重の測定〕

J I S R 7 2 1 2 に記載されている方法に準じて真比重の測定を行った。

【0047】

〔電解液に負極を浸し、高温で保持した際のガス発生量の測定〕

ピッチコーティング黒鉛を窒素雰囲気中 2 8 0 0 ℃ で 1 時間焼成し、黒鉛化した。黒鉛化ピッチコーティング黒鉛 9 5 重量部とディスペーションタイプの P T F E (ダイキン工業株式会社製、D-1) 5 重量部とを混合し、液相で均一に攪拌した後乾燥させ、ペースト状とした。この負極用物質 0. 2 5 g をプレス機により成型し、直径 2 cm の負極体を作成した後、得られた負極体を 2 0 0 ℃ で 6 時間真空乾燥させた。

【0048】

この負極を電解液中で電位が 0 V になるまで充電し、充電状態の負極を電解液 2 5 m l の入ったビーカーセルに入れ、6 0 ℃ で 6 時間加熱して黒鉛化ピッチコーティング黒鉛 1 g 当たりのガス発生量を測定した。

【0049】

なお、電解液としては 1 モル/L の LiClO₄ を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとメチルプロピオネートの混合溶媒（体積比で 3 : 3 : 4）を用いた。

【0050】

〔非水系電池の作成および電池特性の測定〕

ピッチコーティング黒鉛を窒素雰囲気中 1 0 0 0 ℃ で 1 時間焼成し、炭化した。この炭化ピッチコーティング黒鉛 9 5 重量部とディスペーションタイプの P T F E (ダイキン工業株式会社製、D-1) 5 重量部とを混合し、液相で均一に攪拌した後乾燥させ、ペースト状とした。この負極用物質 3 0 m g をプレス機により成型し、直径 1 0 mm の負極体を作成した後、得られた負極体を 2 0 0 ℃ で 6 時間真空乾燥させた。

【0051】

上記得られた負極体としての炭化ピッチコーティング黒鉛、正極体としての L

LiCoO_2 、および電解液としての1モル/Lの LiClO_4 を溶解させたプロピレンカーボネートを用い、セパレータとしてポリプロピレン不織布を用いて、コイン型リチウム電池を作成した。

【0052】

また、ピッチコーティング黒鉛を窒素雰囲気中2800°Cで1時間焼成し、黒鉛化した。この黒鉛化ピッチコーティング黒鉛でも上記の炭化ピッチコーティング黒鉛と同様にしてコイン型リチウム電池を作成した。但し、電解液には1モル/Lの LiClO_4 を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとメチルプロピオネートの混合溶媒（体積比で3:3:4）を用いた。

【0053】

上記で得られたリチウム二次電池の放電特性を測定した。測定は、1mA/cm²の低電流充放電下で行い、放電容量は、電池電圧が1.2Vに低下するまでの容量とした。結果を表3に示す。

【0054】

〔固体電解質電池の作成および電池特性の測定〕

非水系電池の作成の項と同様にして作成したペースト状負極物質を厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗着し、乾燥後、圧延して厚さ0.10mm、幅55mm、長さ90mmの負極板とした。

【0055】

ポリエチレンオキサイド（分子量60万）と LiClO_4 をアセチニトリルに溶解させ、この溶液をアルゴン雰囲気のグローブボックス中でテフロン板（PTE）上にキャスティングする。これをグローブボックス中、25°Cで放置して溶媒を蒸発させ、さらに乾燥して固体電解質の($\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$ を調製した。

【0056】

上記で得られた負極体としての炭化ピッチコーティング黒鉛または黒鉛化ピッチコーティング黒鉛、正極体としての LiCoO_2 、固体電解質の($\text{PEO})_8\text{LiClO}_4$ を用いてフィルム型二次電池を作成した。

【0057】

上記で得られたリチウム二次電池の放電特性を測定した。測定は、 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の低電流充放電下で行い、放電容量は、電池電圧が 1.2 V に低下するまでの容量とした。結果を表 2 に示す。

【0058】

実施例 1

ロンザ社製黒鉛 (KS-15、中心粒径 $D_{50} = 7.5 \mu\text{m}$) 50 g と軟化点 80 °C のコールタールピッチ (キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分 30%) 100 g を 500 ml セパレルフラスコに入れ、200 °C にて 2 時間攪拌した。

【0059】

この混合物をステンレス製タンクに入れ、200 °C に保温して内圧 $3 \text{ kg}/\text{cm}^2$ にて加圧濾過して、固体物を得た。この固体物 1 重量部に対し、トルエン 1 重量部を加え、攪拌下に 20 °C で 1 時間洗浄処理をした後、濾過して二次洗浄を行い、精製ピッチコーティング黒鉛 48 g を得た。この精製ピッチコーティング黒鉛の中心粒径 D_{50} を測定すると、 $7.7 \mu\text{m}$ であった。よって、芯材の黒鉛の中心粒径 D_{50} は $7.5 \mu\text{m}$ だったので、ピッチ層の厚さは $0.1 \mu\text{m}$ であると考えられる。

【0060】

この精製ピッチコーティング黒鉛のキノリン可溶分、比表面積、真比重を表 1 に示した。

【0061】

この精製ピッチコーティング黒鉛を、窒素雰囲気中、1000 °C で 1 時間焼成し、炭化した。この炭化ピッチコーティング黒鉛で負極を作成し、電解液には 1 モル/L の LiClO₄ を溶解させたプロピレンカーボネートを用いて非水系リチウム二次電池を作成した。充放電特性測定結果を表 2 に示す。

【0062】

また、固体電解質リチウム二次電池を作成した。充放電特性測定結果を表 3 に示す。

【0063】

実施例2

実施例1と同様にして得られた精製ピッチコーティング黒鉛を、窒素雰囲気中、1000°Cで1時間焼成し、真空炭化した。この真空炭化ピッチコーティング黒鉛の比表面積、真比重を表1の括弧内に示した。

【0064】

この真空炭化ピッチコーティング黒鉛で負極を作成し、電解液には1モル/LのLiClO₄を溶解させたプロピレンカーボネートを用いて非水系リチウム二次電池を作成した。充放電特性測定とガス発生量の結果を表2に示す。

【0065】

実施例3

実施例1と同様にして得られた精製ピッチコーティング黒鉛を、窒素雰囲気中、2800°Cで1時間焼成し、黒鉛化した。この黒鉛化ピッチコーティング黒鉛の比表面積、真比重を表1に示した。

【0066】

この黒鉛化ピッチコーティング黒鉛で負極を作成し、電解液には1モル/LのLiClO₄を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとメチルプロピオネートの混合溶媒（体積比で3:3:4）を用いて非水系リチウム二次電池を作成した。また、この黒鉛化ピッチコーティング黒鉛で作成した負極の電解液中のガス発生量を測定した。充放電特性測定とガス発生量の結果を表2に示す。

【0067】

実施例4

実施例1でロンザ社製黒鉛の代わりに大阪瓦斯（株）製メソカーボンマイクロビーズ黒鉛化品（中心粒径D₅₀=6.0 μm）を用いて同様の操作を行い、精製ピッチコーティングメソカーボンマイクロビーズ黒鉛化品を作成した。

【0068】

この精製ピッチコーティングメソカーボンマイクロビーズ黒鉛化品の中心粒径D₅₀を測定すると、6.2 μmであった。よって、芯材の中心粒径D₅₀は6.0

μm だったので、ピッチ層の厚さは $0.1 \mu\text{m}$ であると考えられる。

【0069】

この精製ピッチコーティングメソカーボンマイクロビーズ黒鉛化品のキノリン可溶分、比表面積、真比重を表1に示した。

【0070】

この精製ピッチコーティングメソカーボンマイクロビーズ黒鉛化品を、窒素雰囲気中、 1000°C で1時間焼成し、炭化した。この炭化ピッチコーティングメソカーボンマイクロビーズ黒鉛化品の比表面積、真比重を表1に示した。

【0071】

この炭化ピッチコーティングメソカーボンマイクロビーズ黒鉛化品で負極を作成し、電解液には1モル/LのLiClO₄を溶解させたプロピレンカーボネートを用いて非水系リチウム二次電池を作成した。充放電特性測定結果を表2に示す。

【0072】

比較例1

ロンザ社製黒鉛 (KS-15、中心粒径D₅₀=7.5 μm) をそのまま用いて負極を作成し、電解液には1モル/LのLiClO₄を溶解させたプロピレンカーボネートを用いて非水系リチウム二次電池を作成した。この電池では電解液の分解により充放電反応がほとんどできなかった。ロンザ社製黒鉛 (KS-15) のキノリン可溶分(%)、比表面積の測定、真比重を表1に示した。

【0073】

比較例2

ロンザ社製黒鉛 (KS-15、中心粒径D₅₀=7.5 μm) をそのまま用いて負極を作成し、電解液には1モル/LのLiClO₄を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとメチルプロピオネートの混合溶媒(体積比で3:3:4)を用いて非水系リチウム二次電池を作成した。また、この黒鉛で作成した負極の電解液中のガス発生量を測定した。充放電特性測定とガス発生量の結果を表2に示す。

【0074】

比較例3

ロンザ社製黒鉛（KS-15、中心粒径 $D_{50} = 7.5 \mu\text{m}$ ）をそのまま用いて負極を作成し、固体電解質リチウム二次電池を作成した。充放電特性測定結果を表3に示す。

【0075】

比較例4

大阪瓦斯（株）製メソカーボンマイクロビーズ黒鉛化品（中心粒径 $D_{50} = 6.0 \mu\text{m}$ ）をそのまま用いて負極を作成し、電解液には1モル/LのLiClO₄を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとメチルプロピオネートの混合溶媒（体積比で3:3:4）を用いて非水系リチウム二次電池を作成した。また、この黒鉛の電解液中のガス発生量を測定した。充放電特性測定結果を表2に示す。

【0076】

表1から明らかなように、黒鉛の表面をピッチでコーティングすることにより、比表面積値を低減することができる。

【0077】

また、表2から明らかなように、非水系リチウム二次電池においては、黒鉛の表面をピッチでコーティングすることにより、電解液との反応が抑制され、放電容量と充放電効率が高い値となり、ガス発生量も少なくなる。また、MCMB黒鉛化品の表面をピッチでコーティングすることにより、放電容量がさらに高い値となる。

【0078】

表3から明らかなように、黒鉛の表面をピッチでコーティングすることにより、固体電解質リチウム二次電池においても放電容量と充放電効率が高い値となつた。

【0079】

【発明の効果】

本発明によれば、炭素材料、特に黒鉛系材料をタールやピッチに浸漬させてコ

ーティングすることにより、これを非水系或いは固体電解質リチウム二次電池の負極に用いる場合に、充放電特性と安全性の両方に優れた電池を製造することができる。

【0080】

また、これらの炭素材料の原料、即ち、芯材としての天然黒鉛や人造黒鉛、コートティング材としてのタールやピッチは共に安価である。また、製造工程も簡単なものである。

【0081】

従って、高性能なリチウム二次電池の負極材料を安価に製造することができる。

【0082】

【表1】

	粒径D ₅₀ (μm)	キナリん河粉 (%)	比表面積(m ² /g)			真比重		
			焼成前	炭化品	黒鉛化品	焼成前	炭化品	黒鉛化品
実施例 1～3	7.7	8.0	4.0	3.2	3.0	2.21	2.23	2.25
				(3.1)			(2.24)	
比較例 1～3	7.5	トレス	10.8	—	—	2.25	—	—
実施例4	6.0	8.1	3.0	2.8	—	2.16	2.18	—
比較例4	6.2	トレス	3.0	—	—	2.20	—	—

【0083】

【表2】

	放電容量(mAh/g)	充放電効率(%)	ガス発生量(ml/g)
実施例1	270	81.0	—
実施例2	298	86.0	—
実施例3	265	84.0	—
実施例4	334	90.5	2.2
比較例1	溶媒の分解により測定不可能		—
比較例2	224	51.0	15.0

比較例4 303 90.2 —

【0084】

【表3】

	放電容量(mAh/g)	充放電効率(%)
実施例1	268	80.0
比較例3	210	49.0

【書類名】要約書

【要約】

【課題】電解液との反応が少なく、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が小さい炭素材料、その製造方法、該材料を負極に用いたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】芯材となる炭素材料をタールまたはピッチに10～300℃で浸漬させ、浸漬させた炭素材料を分離した後、この分離した炭素材料に有機溶媒を加え、10～300℃で洗浄処理することによって得られる、炭素材料の周囲の表面がピッチで覆われている炭素材料の製造方法、炭素材料、リチウム二次電池用の負極およびリチウム二次電池。

【選択図】なし

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000000284
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
 【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社
 【代理人】 申請人
 【識別番号】 100065215
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
 【氏名又は名称】 N Kビル 三枝特許事務所
 【選任した代理人】 三枝 英二
 【識別番号】 100076510
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
 【氏名又は名称】 N Kビル 三枝特許事務所
 【選任した代理人】 掛樋 悠路
 【識別番号】 100086427
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
 【氏名又は名称】 N Kビル 三枝特許事務所
 【選任した代理人】 小原 健志
 【識別番号】 100090066
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
 【氏名又は名称】 N Kビル 三枝特許事務所
 【選任した代理人】 中川 博司
 【識別番号】 100094101
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
 【氏名又は名称】 N Kビル 三枝特許事務所
 【選任した代理人】 館 泰光

出願人履歴情報

識別番号 [00000284]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
氏 名 大阪瓦斯株式会社

